

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



## **Co-liquefação de resíduos e carvão para produção de biocombustíveis líquidos**

Tiago João Melo Rodrigues

**Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente**

Versão Pública

Dissertação orientada por:  
Doutora Filomena Pinto  
Doutora Paula Costa

2018



## Resumo

A sociedade atual enfrenta uma série de problemas globais relacionados com as alterações climáticas, a degradação dos ecossistemas, do meio ambiente e da qualidade de vida e saúde pública. O crescimento da população é, possivelmente, o fator mais significativo dos problemas referidos. O setor dos transportes é dos setores energéticos que sofreu uma maior evolução. A realidade é que a dependência de combustíveis fósseis neste setor acarreta problemas ambientais.

A evolução de tecnologias capazes de substituir os combustíveis fósseis, de forma sustentável e economicamente viável, tem sido alvo da comunidade científica. Os biocombustíveis são capazes de substituir os combustíveis fósseis e são importantes na estratégia energética da União Europeia contribuindo para a redução das emissões de gases com efeito de estufa. É previsível que os combustíveis líquidos continuem a ser necessários para o setor dos transportes de longa distância durante os próximos anos. Assim, é imperativo encontrar combustíveis alternativos para reduzir a dependência de combustíveis derivados do petróleo e diminuir o impacto ambiental negativo. A co-liquefação de carvão e resíduos, como plásticos, para produzir combustíveis líquidos e matérias-primas para várias indústrias pode desempenhar um papel importante no futuro próximo, porque diminuirá os problemas associados com a dependência de apenas uma matéria-prima e também permitirá tirar proveito das propriedades adequadas de cada um, enquanto suaviza as características desvantajosas do carvão.

Este estudo tem como objetivo, colaborar na investigação de soluções que possam mitigar algumas das questões ambientais que se colocam atualmente. O trabalho realizado centra-se no processo de co-liquefação de carvão com resíduos de plástico, com o propósito de estudar um processo alternativo para a produção de biocombustíveis líquidos. A literatura já existente relativa a este tema, mostrou que o plástico tinha potencial para melhorar o processo de liquefação de carvão, uma vez que os plásticos sendo mais facilmente pirolisáveis favorecem a transferência de massa e de energia. Por outro lado, os polímeros existentes nos resíduos de plástico podem atuar como dadores de hidrogénio, ajudando, assim, o processo de liquefação. Para melhorar a conversão do processo foi analisada a incorporação de diferentes tipos de catalisadores e solventes. O objetivo é selecionar as condições que são mais viáveis em termos técnicos e identificar os principais desafios e oportunidades.

Os ensaios foram realizados de modo a perceber o efeito de utilizar diferentes catalisadores e solventes no processo de co-liquefação. Em cada ensaio foi utilizado uma mistura contendo teores iguais de carvão e de PE. A essa mistura adicionaram-se diferentes tipos de catalisador, sendo a razão carvão/catalisador igual a 1. Foram também estudados diferentes tipos de solvente, sendo a razão solvente/carvão igual a 5. As condições experimentais usadas para cada ensaio foram estabelecidas em ensaios anteriores: temperatura da reação de 420°C; pressão inicial de hidrogénio 3.45 MPa; tempo de reação 60 minutos. Foram testados solventes com diferentes capacidades de dadores de hidrogénio, tais como: metilnaftaleno e tetralina. Alguns catalisadores comerciais, como o FCC, Co-Mo e ZSM-5, também foram testados. Carvão impregnado com alguns metais como ferro (Fe) e molibdénio (Mo) também foi testado. Em relação aos produtos líquidos obtidos, realizou-se a destilação simples do produto líquido direto. Uma vez que parte dos líquidos produzidos ficaram retidos nos sólidos finais, realizou-se uma extração sólido-líquido com solventes para separar a fração líquida da sólida. Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa e os produtos líquidos por cromatografia gasosa associada a espectrometria de massa.

Neste trabalho verificou-se que a presença do plástico polietileno parece ser benéfica para a liquefação do carvão, uma vez que aumentou a produção do líquido em cerca de 55% e as conversões em cerca de 52%. A tetralina levou ao maior rendimento líquido e conversão, devido à sua capacidade de doação de

hidrogénio. Concluiu-se que a tetralina, o Co-Mo, carvão impregnado com Fe ou com Mo correspondem às condições mais viáveis em termos técnicos.

**Palavras-Chave:** Carvão, Plástico, Polietileno, Biocombustíveis, Co-liquefação de carvão e resíduos de plástico.

## Abstract

Nowadays, our society is facing a wave of global issues linked to climate changes, degradation of ecosystems, environment, life and public health. The exponential growth of population is possibly the most significant factor of the problems listed. The transportation sector is one of the energy sectors that suffered from a major evolution. But, the truth is that the dependence on fossil fuels in this sector brings in innumerable environmental issues to our planet.

The evolution of technology that enables the replacement of fossil fuels on a sustainable and economically viable way, has been subject of study by the scientific community. The biofuels allow the substitution of fossil fuels and are of very importance on the energetic strategy of European Union, leading to a reduction of gas emission with greenhouse effect. It is predictable that liquid fuels will be necessary to long distance transportation sector for quite some time. This way, it is imperative to find alternative fuels in order to reduce the dependence on fuels derived from petroleum and to, at least, soften the negative environmental impact. The co-liquefaction of coal and waste such as plastics, to produce liquid fuels and raw material to several industries, can play an important role in the near future, since it will reduce issues related to dependence on a unique raw material and can also allow us to benefit from the adequate properties of each one, while softening the disadvantageous characteristics of coal.

This study aims to cooperate with an investigation of solutions that might mitigate some of the environmental issues we are facing nowadays. The project focuses on the process of co-liquefaction of coal and plastic waste with the goal of studying an alternative process of liquid biofuels production. A study found on our literature showed that plastic had a potential to improve the process of coal liquefaction because existing polymers in the plastic waste can act as hydrogen donors. In order to improve the conversion process, the incorporation of different kind of catalysts and solvents was analyzed. The goal is to gather the most viable conditions in technical terms and to identify the main challenges and opportunities.

The tests were performed in order to realize the effect of using different catalysts and solvents in the co-liquefaction process. In each test a mixture containing equal amounts of coal and PE was used. To this mixture were added different types of catalyst, being the ratio of coal/ catalyst equal to 1. Different types of solvent were also studied, being the ratio of solvent/coal equal 5. The experimental conditions used for each test were established on previously essays: reaction temperature of 420°C; initial hydrogen pressure of 3.5MPa; reaction time of 60 minutes. Several solvents with different capabilities of hydrogen donation were tested, such as: methylnaphthalene and tetralin. Some commercial catalysts available, such as FCC and Co-Mo and ZSM-5 were also tested. Coal impregnated with some metals such as iron (Fe) and molybdenum (Mo) were also tested. Regarding the liquid products obtained, was realized a simple distillation of the direct liquid product. Since some of the liquids produced were retained in the final solids, a solid-liquid extraction with solvents was performed to separate the liquid fraction from the solid. the gaseous products were analyzed by gas chromatography and the liquid products by gas chromatography associated with mass spectrometry. In this project it was verified that the presence of plastic polyethylene seems to be benefic to the liquefaction of coal, since it increased the production of the liquid in almost 55%, and the conversions in 52%. The tetralin leaded to a greater yield of liquid and

conversion, due to its capability of hydrogen donation. It was concluded that tetralin, Co-Mo, and coal impregnated with Fe or Mo, show viable conditions in technical terms.

Keywords: Coal, Plastic, Polyethylene, Biofuels, Co-liquefaction of coal and plastic waste

## Conclusão

Foi referido nos subcapítulos **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** e **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**, por vários autores, que a presença de resíduos de plástico na liquefação do carvão trazia benefícios ao processo. Neste trabalho foi possível verificar que, de facto, a presença do plástico polietileno parece ser benéfica para a liquefação do carvão, uma vez que aumentou a produção do líquido em cerca de 55% e as conversões em cerca de 52%. Como a massa e a transferência de energia foram facilitadas pelos resíduos de PE, a quantidade de solventes dadores de H pode ser diminuída. É um facto que os plásticos têm uma composição rica em hidrogénio e carbono e que, por isso, para além de melhorarem o rendimento do processo também podem desempenhar o papel do solvente e doar hidrogénio ao carvão, diminuindo o consumo de hidrogénio. Também se notou que, com a adição de PE na liquefação do carvão, ocorreu uma diminuição na produção de CO<sub>2</sub>. Assim, podemos verificar que a co-liquefação de carvão com plásticos tem benefícios que sustentam a ideia de que a liquefação direta devia ser considerada como uma solução para eliminar os resíduos de plástico e obter um combustível “mais limpo” que pode ser utilizado no setor dos transportes.

O uso de tetralina melhorou o processo de co-liquefação, uma vez que a sua conversão em naftaleno permitiu o fornecimento de hidrogénio à reação, observando-se um aumento de 77% no rendimento do produto líquido. Com o uso da tetralina é possível concluir que se podem utilizar pressões de hidrogénio mais baixas, pois o consumo de hidrogénio molecular foi menor que o obtido sem adição de solvente.

Em relação ao metilnaftaleno, conclui-se que este apresenta melhorias no rendimento dos produtos líquidos e na conversão, no entanto não supera os valores da utilização de tetralina. Com este solvente o consumo de hidrogénio é elevado, cerca de 80% maior que o consumo de hidrogénio com tetralina. Em suma, a tetralina apresenta um melhor desempenho no processo de co-liquefação do que o metilnaftaleno.

Para o estudo dos catalisadores, foi claro que o catalisador ZSM-5 não apresenta benefícios significativos. A utilização do catalisador Co-Mo, sem a presença de solvente, foi o que apresentou valores do rendimento do líquido e conversões melhores, contudo apresentou um consumo de hidrogénio superior. De um modo geral, em termos do rendimento dos produtos líquidos, das conversões e da concentração dos compostos gasosos, utilizar Co-Mo juntamente com tetralina aparenta ser uma boa solução no processo de co-liquefação de carvão e PE. Carvão impregnado com Fe ou Mo mostrou ser uma opção adequada para promover a liquefação do carvão, especialmente com Mo, pois os rendimentos líquidos e conversões aumentaram.

Em suma, a tetralina como solvente dador de hidrogénio apresentou um desempenho benéfico para o processo e, deste modo, o estudo realizado veio suportar a ideia defendida por vários investigadores, de que a tetralina é um bom solvente para ser utilizado na liquefação direta. Assim, a tetralina, o Co-Mo e o carvão impregnado com Fe ou com Mo apresentam condições mais viáveis em termos técnicos.

## **Propostas de trabalhos futuros**

O trabalho experimental necessitou de horas de investimento com a ocorrência de alguns contratempos, mas, no final, foi possível chegar a resultados que permitiram analisar o comportamento dos catalisadores e solventes na co-liquefação de carvão e PE. O objetivo do trabalho foi conseguido, sendo que não foi possível analisar profundamente a composição dos produtos líquidos.

No sentido de melhorar o estudo deste tema, propõe-se que se dê continuidade a esta investigação, principalmente analisando com mais profundidade os produtos líquidos. Sugere-se, também, testar o efeito de diferentes tipos de plásticos que, como referido na revisão bibliográfica, cada tipo de plástico pode conduzir a diferentes resultados na liquefação direta. Deste modo, aconselha-se verificar qual o plástico que apresenta melhores rendimentos com o uso de tetralina e dos catalisadores.

Com o objetivo de perceber a viabilidade económica deste processo, também seria interessante realizar um estudo económico apontando os custos da matéria-prima utilizada, os consumos energéticos em todas as fases, o custo do hidrogénio, entre outros.